

2,7-BIS(4-AMINOPHENOXY) NAPHTHALENE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP5078289
Publication date: 1993-03-30
Inventor: ISHIHARA HIROKO; YAMAGUCHI KEISABURO;
YAMAGUCHI TERUHIRO
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- **international:** C07C213/02; C07C217/90
- **european:**
Application number: JP19910237663 19910918
Priority number(s): JP19910237663 19910918

Report a data error here

Abstract of JP5078289

PURPOSE:To provide a new compound useful as a raw material for polyimides having excellent flexibility and moldability. **CONSTITUTION:**2,7-Bis (4-aminophenoxy) naphthalene of formula I. The compound of formula I is obtained by reacting a p-halogeno-nitro-benzene of formula II (X is halogen) with 2,7-dihydroxynaphthalene in the presence of a basic substance such as an alkali metal hydroxide in an aprotic polar solvent such as DMF and subsequently reducing the obtained compound of formula III

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

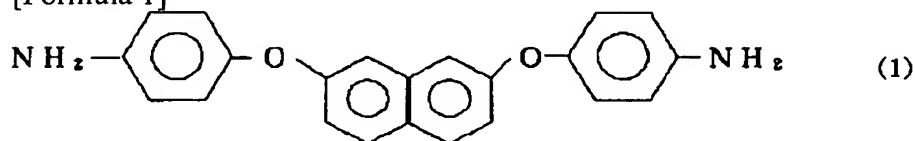
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

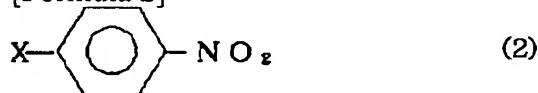
[Claim 1] Formula (1) (** 1)

[Formula 1]



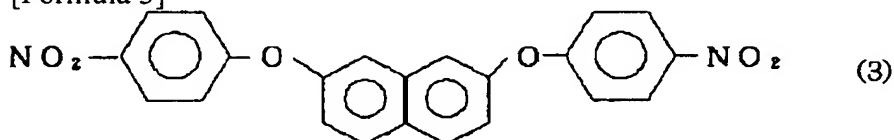
2 come out of and expressed, 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene [claim 2] Formula (2) (** 2)

[Formula 2]



The formula which come out, and the p-halogeno nitrobenzene expressed and 2 and 7-dihydroxy naphthalene are made to react under existence of an alkali and in aprotic polar solvents, and is obtained (3) (**-izing 2)

[Formula 3]



2 come out of and expressed, 2 expressed with the formula (1) characterized by being obtained by returning 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene, the manufacture approach of 7-screw (4- amino phenoxy) naphthalene.

[Claim 3] 2 according to claim 2 characterized by an alkali being at least one sort chosen from the group which consists of the oxide, the hydroxide, the carbonate, the hydrogencarbonate, hydride, and alkoxides of alkali metal, the manufacture approach of 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene.

[Claim 4] 2 according to claim 3 characterized by using an alkali 2Eq or more to 1Eq of 2 and 7-dihydroxy naphthalene, the manufacture approach of 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene.

[Claim 5] an aprotic polar solvent -- N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, a sulfolane, 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, N and N, N', and N' - tetramethyl urea, hexa methyl phospho TORIAMIDO, and N The manufacture approach of 2 according to claim 2 which is at least one sort chosen from the group which consists of a - methyl pyrrolidone, and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to new 2, 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene, and its manufacture approach. This 2 and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene (it outlines Following BAPN) can be used as a curing agent of other maleimide compounds or an epoxy compound except being used as a raw material of a polyamide, polyimide, polyamidoimide, bismaleimide, and an epoxy resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] This BAPN is a compound which is not known conventionally. However, 2 and 6-screw (4-amino phenoxy) naphthalene which is a position isomerism pair is a known compound, for example, is indicated by JP,64-29431,A, JP,64-33166,A, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In recent years, it is required that a heat-resistant resin ingredient should satisfy many engine performance represented by the flexibility and fabrication nature in use as composite besides the thermal and mechanical engine performance. Although polyimide resin attracted attention as such an ingredient, while polyimide resin was highly efficient, it had the fault that fabrication was difficult. For example, since the aromatic polyimide (Du, pont, trade name "Vespel") which consists of most typical 4, 4'-diamino diphenyl ether, and a pyromellitic acid anhydride is insoluble and non-**, it uses the special approach of powder sinter molding. However, since the workpiece of a complicated configuration being hard to be obtained by this approach, and obtaining satisfactory mold goods must finish-machine mold goods by cutting etc. further, there is a big fault that processing cost becomes high.

[0004] The method of improving various diamine components of a raw material is tried in order to improve such a fault. For example, it is an approach by installation of the ether linkage radical to intramolecular, the increment in a chain, etc. However, it is hard to say that that to which military requirements, such as flexibility and fabrication nature, are satisfied completely was found out while being tried to current. On the other hand, having liquid crystallinity is known and some polymers with a naphthalene frame are considered as a means which raises flexibility and fabrication nature. Moreover, compared with a linear joint format, the joint format with crease structure can expect flexible improvement.

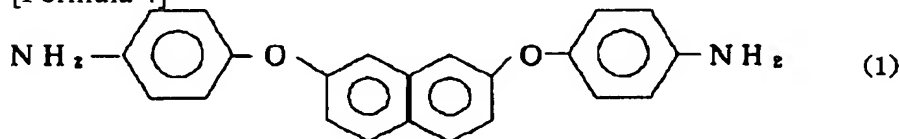
[0005] Therefore, the diamine compound of a resin raw material in which flexibility and fabrication nature are satisfied enough is demanded combining these approaches.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve said technical problem. That is, this invention is a formula (1) (** 4).

[0007]

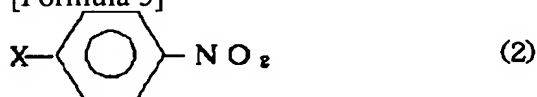
[Formula 4]



2 come out of and expressed, 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene, and a formula (2) (** 5)

[0008]

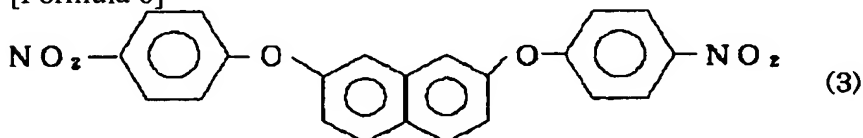
[Formula 5]



The formula which come out, and the p-halogeno nitrobenzene expressed and 2 and 7-dihydroxy naphthalene are made to react under existence of a base and in aprotic polar solvents, and is obtained (3) (** 6)

[0009]

[Formula 6]



It comes out and the approach of manufacturing 2 of a formula (1) and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene by returning 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene expressed is offered.

[0010] As for BAPN of this invention, the two benzene rings are connected with the naphthalene ring by the ether group, respectively, and the ether group and amino group of both ends are located in the para position, respectively. Therefore, the polyimide resin obtained from this diamine has the molding workability which is excellent in thermal resistance and a mechanical property, and originates in the crease structure of a molecule when the permutation location of the ether group to a naphthalene frame is only 2 and 7-. For example, 5% weight reduction temperature 3, 3', and 4 and the polyimide obtained from 4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride indicate thermal resistance to be was 555 degrees C, and the melt viscosity by the quantity-ized type flow tester which shows fabrication nature was 9000poise at 400 degrees C.

[0011] This BAPN can obtain 2 expressed with a formula (2), and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene by the condensation reaction of 2 and 7-dihydroxy naphthalene and a p-halogeno nitrobenzene, and can return and manufacture this. If how to manufacture BAPN of this invention is explained concretely, at the process (reaction of a first stage) which condenses 2 and 7-dihydroxy naphthalene in a p-halogeno nitrobenzene and an aprotic polar solvent, and manufactures 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene, 2.0-3.0 mols of p-nitro halogeno benzene of another raw material will be used to 2 of a raw material, and 7-dihydroxy naphthalene so that it may become 2.05-2.5 mols preferably. As this p-halogeno nitrobenzene, it is p-fluoro nitrobenzene, p-chloronitrobenzene, p-BUROMO nitrobenzene, p-iodine nitrobenzene, etc., and, specifically, p-chloronitrobenzene is industrially desirable.

[0012] The alkali used in the reaction of this first stage is the oxide, the hydroxide, the carbonate, the hydrogencarbonate, hydride, and alkoxides of alkali metal, and are a hydroxide and a carbonate preferably. Specifically, sodium oxide, lithium oxide, potassium-hydroxide, sodium-hydroxide, lithium-hydroxide, potassium carbonate, sodium-carbonate, potassium-hydrogencarbonate, sodium-hydrogencarbonate, sodium hydride, and potassium-t-butoxide, sodium methoxide, a sodium ethoxide, etc. are used. To 2 of a raw material, and 7-dihydroxy naphthalene, the 2.05-2.5Eq smallness of 2Eq or more and this better ** is superfluous, and the amount used is usually performed. At this reaction, quarternary ammonium salt, the 4th class microcosmic salt or a large annular polyether like crown ether, a ***** annular polyether like cryptate, a nitrogen-containing chain-like polyether, a polyethylene glycol and phase transfer catalysis like that alkyl ether, copper powder, copper salt, etc. may be added as a reaction accelerator. An aprotic polar solvent is used as a reaction solvent. Specifically, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, a sulfolane, 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, N and N, N', N'-tetramethyl urea, hexa methyl phospho TORIAMIDO, N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned. Although especially the amount of these solvents used is not limited, 1 - 10 weight twice are usually enough as it to a raw material.

[0013] It can also react on the occasion of implementation of a reaction, carrying out azeotropy dehydration of the azeotropy dehydrating agents, such as toluene, under little **** and heating reflux. The range of 20-240 degrees C of reaction temperature is usually 60-160 degrees C preferably, and the range of reaction time is 1 - 10 hours. Thin-layer chromatography, high performance chromatography, etc. can determine the terminal point of a reaction. filtering the product which condensed reaction mixture, or discharged and deposited in water as it is after reaction termination -- rough -- it can obtain as 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene.

[0014] Next, how (reaction of a second stage) to return obtained 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene, and to obtain BAPN is explained. Although the approach (for example, a new experimental science lecture, 15 volumes, oxidation and reduction [II], Maruzen (1977)) of usually returning a nitro group to the amino group is applicable at this reaction, catalytic reduction or hydrazine reduction is industrially desirable. In the case of catalytic reduction, as a reduction catalyst used, the metal catalyst generally used for catalytic reduction, for example, nickel, palladium, platinum, a rhodium, a ruthenium, cobalt, copper, etc. can be used. It is desirable to use a palladium catalyst industrially. These catalysts can be used in the state of a metal, and it makes support carrier surfaces, such as carbon, a barium sulfate, silica gel, an alumina, and cerite, and uses, and nickel, cobalt, copper, etc. are usually used also as a Raney catalyst. Although especially a limit does not have the amount of the catalyst used, when it is 0.01 - 10% of the weight of the range and usually uses it in the state of a metal to a raw material, in the case where support is made to support two to 8% of the weight, it is 0.1 - 5% of the weight of the range.

[0015] As a reaction solvent, especially if inactive for a reaction, it will not be limited. For example, aprotic polar solvents, such as ester, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as ether, such as glycols, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, ethylene glycol, and propylene glycol, the ether, dioxane, a tetrahydrofuran, and methyl cellosolve, a hexane, and a cyclohexane, benzene, toluene, and a xylene, ethyl acetate, and butyl acetate, and N,N-dimethylformamide, can be used. In addition, when the reaction solvent with which it does not mix with water is used, and advance of a reaction is slow, it can speed up by adding phase transfer catalysis like quaternary ammonium salt and the fourth class phosphonium salt currently generally used.

[0016] Although the amount which is made to suspend a raw material or is sufficient for making it dissolve in completeness is especially enough as the amount of the solvent used and it is not limited, 0.5 - 10 weight twice are usually enough as it to a raw material. Reaction temperature does not have especially limitation. Generally, the range of 20-200 degrees C, especially 20-100 degrees C are desirable. Moreover, reaction pressure is usually ordinary pressure - 50atm extent. A reaction usually adds a catalyst in the condition of having made the solvent dissolving or suspending a raw material, subsequently to the bottom of stirring, introduces hydrogen at predetermined temperature, and performs a reduction reaction. A hydrogen absorbed amount, thin-layer chromatography, high performance chromatography, etc. can determine the terminal point of a reaction.

[0017] on the other hand -- the case of hydrazine reduction -- a hydrazine -- usually -- the amount of theory -- receiving -- small -- being superfluous -- the **** reduction reaction for the amounts of 1.2 - 2 double is carried out preferably. As a catalyst, the aforementioned metal catalyst or aforementioned ferric chloride catalyst generally used for catalytic reduction is used. Specifically, the catalyst which made palladium/activated carbon, platinum/activated carbon, or a ferric chloride stick to activated carbon is used. Especially a limit does not have the amount of the catalyst used, and it is usually 0.01 - 30% of the weight of the range as a metal to the nitro compound of a raw material.

[0018] As a reaction solvent, the same solvent as the case of catalytic reduction can be used. There is no reaction temperature and, generally the range of 20-150 degrees C, especially its 40-120 degrees C are [especially limitation] desirable. A reaction usually adds a catalyst in the condition of having made the solvent dissolving or suspending a raw material, subsequently to the bottom of stirring, trickles a hydrazine at predetermined temperature, and performs a reduction reaction. Thin-layer chromatography etc. can determine a reaction terminal point. After reaction termination, after filtering reaction mixture at the time of heat and removing a catalyst, a solvent is distilled off if needed, and if it cools or dilutes with water etc., the target diamine will be obtained with good yield.

Hereafter, an example explains the approach of this invention still more concretely.

[0019]

[Example]

The temperature up of the 2 and 7-dihydroxy naphthalene 160.1g (1.0 mols), p-nitrochlorobenzene 346.7g (2.2 mols), 165.6g [of potassium carbonate] (1.2 mols), 500ml [of N.N-dimethylformamide], and toluene 75ml was inserted in and carried out to the glass reaction container equipped with the example 1 [reaction of first stage] stirrer, the thermometer, and the reflux condenser with a water separator, the internal temperature was kept at 140-145 degrees C, and stirring was continued for 4 hours. In the meantime, uptake was carried out with the water separator which has equipped the reflux condenser with the water generated at a reaction. After reaction termination, after annealing an internal temperature to 120 degrees C, it filtered at the time of heat and mineral salt was removed, and it washed by 180ml N.N-dimethylformamide. When it cooled slowly to 25 degrees C after 125ml water was dropped at filtrate, the crystal deposited. this -- filtering -- washing -- drying -- rough -- 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 386.7g (96.1% of yield) was obtained. This was recrystallized in 2l. 2-methoxyethanol, and energy 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 352.6g (87.6% of yield) was obtained. The purity by high performance chromatography was 99.9% (Area%). Melting point The temperature up of the internal temperature was carried out to 100 degrees C, inserting in and stirring 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 120.7g (0.3 mols) and the above-mentioned 2-methoxyethanol 600g in the glass reaction container equipped with 169.8-170.6 degrees C [the reaction of a second stage] next the stirrer, the thermometer, and the reflux condenser. Subsequently, the hydrazine water solution was dropped 80 93.8g (1.5 mols)% in 2 hours, having added 6.0g of activated carbon, and 0.27g of ferric chlorides, and keeping an internal temperature at 90-110 degrees C. The reaction was ended for stirring continuously [for further 1 hour] after dropping termination. Next, when the reaction solution was filtered at the time of heat, 327g water was added to the obtained solution and it cooled slowly to 25 degrees C at this temperature, the crystal deposited. This was dried after filtration and washing and 91.9g (89.5% of yield) 2 and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene was obtained. The purity by high performance chromatography was 99.0% (Area%).

Melting point 170.9-172.4 degrees C Elemental-analysis result C H N Calculated value (%) 77.2 5.3 8.2 Measured value (%) 77.0 5.6 8.1 [0020] 2 and 7-dihydroxy naphthalene 80.1g (0.5 mols), p-nitro bromobenzene 222.3g (1.1 mols), 82.8g [of potassium carbonate] (0.6g), 250ml [of N.N-dimethylformamide], and toluene 38ml was inserted in the glass reaction container equipped with the example 2 [reaction of first stage] stirrer, the thermometer, and the reflux condenser with a water separator, and the temperature up of the internal temperature was carried out to it to 140-145 degrees C. The reaction was ended for stirring continuously [for 5 hours], maintaining this temperature. In the meantime, uptake was carried out with the water separator which has equipped the reflux condenser with the water generated at a reaction. After reaction termination, after cooling an internal temperature to 130 degrees C, it filtered at the time of heat and mineral salt was removed, and it washed by 90ml N.N-dimethylformamide. When it cooled to 25 degrees C after 62.5ml water was dropped at filtrate, the crystal deposited. This was filtered, it washed and dried and 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 183.5g (91.2% of yield) was obtained. It recrystallized in 950ml 2-methoxyethanol, and energy 2 and 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 171.8g (85.2% of yield) was obtained. The purity by high performance chromatography was 99.4%.

[Reaction of a second stage] To next, the glass well-closed container equipped with the stirrer, the reflux condenser, and the thermometer Above 2, 7-screw (4-nitro phenoxy) naphthalene 80.5g (0.2 mols), 5% palladium / 1.6g [of activated carbon catalysts] (em I KEMUKYATTO), and 2-methoxyethanol 480g was inserted in, and in the temperature of 35-40 degrees C, when hydrogen was introduced stirring, 27.1l. (1.21 mols) hydrogen was absorbed in about 9 hours. After reaction termination, the reaction solution was filtered at this temperature and the catalyst was removed. Next, the temperature up of this solution temperature was carried out to 70 degrees C, and when 250g water was added and it cooled slowly to 25 degrees C, the crystal deposited. This was dried after filtration and washing and 59.1g (86.3% of yield) 2 and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene was obtained. The purity by high performance chromatography was 99.0%.

[0021] the container equipped with application 1 stirrer, a reflux condenser, a water separator, and

nitrogen installation tubing -- 2, 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene 34.2g (0.1 mols) and 3, 3', 4, and 4' -- 29.45g [of - diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride] (0.095 mols) and 1.78g [of phthalic anhydride] (0.012 mols) gamma-picoline 1.4g and m-cresol 255g were inserted in, and the heating temperature up was carried out to 145 degrees C, stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind. The distillate of about 3.5 cc water was checked in the meantime. The reaction was performed at further 140-150 degrees C for 4 hours. Then, after cooling to the room temperature and discharging to about 1.5l. methyl ethyl ketone, it carried out the ** exception. After discharging this polyimide powder to a methyl ethyl ketone, reduced pressure drying was carried out at 180 degrees C for 24 hours, and 60.6g (98.5% of yield) polyimide powder was obtained. the logarithm of the polyimide powder obtained in this way -- viscosity was 0.51 dl/g. in addition, a logarithm -- viscosity is the value measured in 35 degrees C, after carrying out the heating dissolution of the 0.50g of the polyimide powder at p-KURORU phenol / 100ml of phenol (weight ratios 9/1) mixed solvents. The glass transition temperature (Tg) of this polyimide was 235 degrees C. Moreover, 5% weight reduction temperature in the inside of air was 555 degrees C. In the infrared-absorption-spectrum Fig. of this polyimide powder, the absorption of the 1780cm-1 and 1720cm-1 neighborhood which is the characteristic absorption band of imide was accepted notably.

[0022] Moreover, the elemental-analysis value of the obtained polyimide powder was as follows.
elemental-analysis result C H N Calculated value (%) 74.1 3.3 4.6 Measured value (%) 74.0 3.4 4.6 -
- this polyimide powder was insoluble to halogenated hydrocarbon, such as methylene chloride and chloroform.

[0023] Furthermore, the melt viscosity of this polyimide used the quantity-sized type flow tester, and measured him using the orifice with the load of 100kg and a diameter [of 0.1cm], and a die length of 1cm. Those with 9000poise in 400 degrees C and the obtained strand were rich in the flexibility of dark reddish-brown transparence.

[0024]

[Effect of the Invention] 2 by this invention and 7-screw (4-amino phenoxy) naphthalene are new matter, and can offer polyimide resin ** of high thermal resistance which was excellent in flexibility or a moldability by making this into a raw material.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78289

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)IntCl.⁵

C 0 7 C 217/90
213/02

識別記号

庁内整理番号

6742-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-237663

(22)出願日

平成3年(1991)9月18日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 石原 裕子

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 桂三郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏

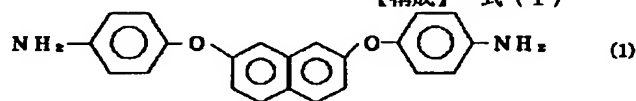
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 式(1)



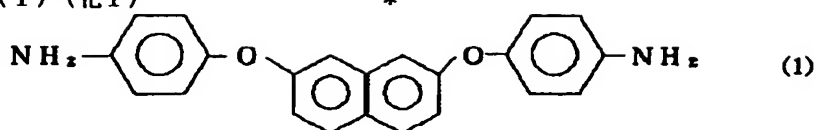
で表される2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンおよびその製造方法。

【効果】 本発明の2, 7-ビス(4-アミノフェノキ

シ)ナフタレンは、可撓性や成形加工性に優れたポリイミドの原料として有用である。

【特許請求の範囲】

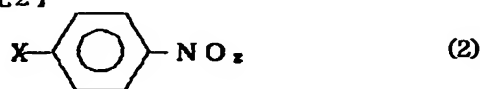
【請求項1】 式(1)(化1)



で表される2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン

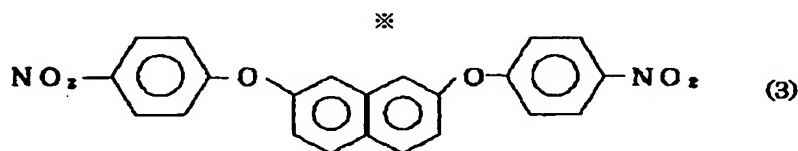
【請求項2】 式(2)(化2)

【化2】



※で表されるp-ハロゲンニトロベンゼンと2, 7-ジヒドロキシナフタレンを塩基性物質の存在下、非プロトン

10 性極性溶剤中で反応させて得られる式(3)(化化2)【化3】



で表される、2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレンを還元することによって得られることを特徴とする式(1)で表される2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンの製造方法。

【請求項3】 塩基性物質が、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、水素化物およびアルコキシド類からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンの製造方法。

【請求項4】 2, 7-ジヒドロキシナフタレン1当量に対し、2当量以上の塩基性物質を使用することを特徴とする請求項3記載の2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンの製造方法。

【請求項5】 非プロトン性極性溶媒が、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、ヘキサメチルホスホトリアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンおよびその製造方法に関する。この2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン(以下BAPNと略記する)はポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ビスマレイミドおよびエポキシ樹脂の原料として利用される以外、他のマレイミド化合物やエポキシ化合物の硬化剤として利用★50

20★できる。

【0002】

【従来技術】このBAPNは、従来知られていない化合物である。しかしながら、位置異性対である2, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンは既知の化合物であり、例えば特開昭64-29431や特開昭64-33166等に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、耐熱樹脂材料は熱的、機械的性能のほか、複合材としての使用における可とう性や成形加工性に代表される諸性能を満足させることが要求されている。このような材料としてポリイミド樹脂が注目されているが、ポリイミド樹脂は高性能である反面、成形加工が難しいという欠点があった。例えば、最も典型的な4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物から成る芳香族ポリイミド(Du, pont社、商品名「Vespel」)は不溶、不融であるため、粉末焼結成形という特殊な方法を用いる。しかし、この方法では複雑な形状の加工品が得られ難く、満足な成形品を得るには成形品をさらに切削等により仕上げ加工をしなければならないので、加工コストが高くなるという大きな欠点がある。

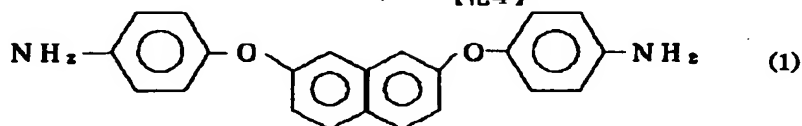
【0004】このような欠点を改良する目的で、原料のジアミン成分を種々改良する方法が試みられている。例えば、分子内へのエーテル結合基の導入や分子鎖の増加等による方法である。しかしながら、現在まで試みられた中で、可とう性や成形加工性等の要求性能を完全に満足させるものを見出したとは言い難い。一方、ナフタレン骨格を持つ一部のポリマーは、液晶性を持つことが知られており、可とう性や成形加工性を向上させる手段として考えられる。また、直線的な結合模式に比べて、折

3

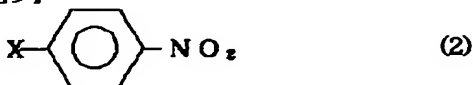
4

れ構造を持つ結合様式は可とう性の向上が期待できる。
 【0005】従って、これらの方法を組み合わせて、可
 とう性や成形加工性を充分満足させるような樹脂原料の
 ジアミン化合物が要望されている。
 【0006】

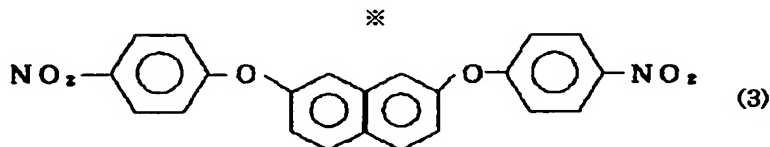
*【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題
 を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成する
 に至った。すなわち、本発明は式(1)(化4)
 【0007】
 【化4】



で表される2, 7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフ
 タレンと、式(2)(化5)
 【0008】
 【化5】



※で表されるp-ハロゲノニトロベンゼンと2, 7-ジヒ
 ドロキシナフタレンを塩基の存在下、非プロトン性極性
 溶剤中で反応させて得られる式(3)(化6)
 【0009】
 【化6】



で表される、2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナ
 フタレンを還元することにより式(1)の2, 7-ビス
 (4-アミノフェノキシ)ナフタレンを製造する方法を
 提供するものである。

【0010】本発明のBAPNはナフタレン環に2個の
 ベンゼン環がそれぞれエーテル基によって連結されてお
 り、そのエーテル基と両端のアミノ基はそれぞれバラ位
 に位置する。従って、このジアミンから得られるポリイ
 ミド樹脂は、耐熱性、機械的特性に優れ、かつナフタレン
 骨格へのエーテル基の置換位置が2, 7-位であること
 により分子の折れ構造に由来する成型加工性を有す
 る。例えば、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル
 テトラカルボン酸二無水物とから得られるポリイミド
 は、耐熱性を示す5%重量減少温度が555℃であり、
 成形加工性を示す高化式フローテスターによる溶融粘度
 は、400℃で9000ボイズであった。

【0011】このBAPNは式(2)で表される2, 7-
 ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレンを2, 7-ジ
 ヒドロキシナフタレンとp-ハロゲノニトロベンゼン
 との縮合反応により得、これを還元して製造することが
 できる。本発明のBAPNを製造する方法を具体的に説
 明すると、2, 7-ジヒドロキシナフタレンをp-ハロ
 ゲノニトロベンゼンと、非プロトン性極性溶媒中で縮合
 して2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン
 を製造する工程(第一段の反応)では、原料の2, 7-
 ジヒドロキシナフタレンに対し、もう一方の原料のp-
 ニトロハロゲノベンゼンを2.0~3.0モル、好まし
 くは2.05~2.5モルとなるように用いる。このp★50

★-ハロゲノニトロベンゼンとしては具体的には、p-フ
 ルオロニトロベンゼン、p-クロロニトロベンゼン、p-
 ブロモニトロベンゼン、p-ヨードニトロベンゼンな
 どであり、工業的にはp-クロロニトロベンゼンが好ま
 しい。

【0012】この第一段の反応において使用される塩基
 性物質は、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、
 炭酸水素塩、水素化物およびアルコキシド類であり、好
 ましくは、水酸化物、炭酸塩である。具体的には、酸化
 ナトリウム、酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナ
 トリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリ
 ウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水素化
 ナトリウム、カリウム-ヒドログリシド、ナトリウムメ
 トキシド、ナトリウムエトキシドなどが使用される。使
 用量は通常、原料の2, 7-ジヒドロキシナフタレンに
 対して2当量以上、このましくは2.05~2.5当量
 の小過剰で行われる。この反応では、4級アンモニウム
 塩、4級リン塩、またはクラウンエーテルのような大環
 状ポリエーテル、クリプテートのような含窒素大環状ポ
 リエーテル、含窒素鎖状ポリエーテル、ポリエチレング
 リコールおよびそのアルキルエーテルのような相間移動
 触媒、銅粉および銅塩などを反応促進剤として加えても
 よい。反応溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が使用
 される。具体的には、N-メチルホルムアミド、N, N-
 ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメ
 チルスルホン、スルホラン、1-メチル-2-ピロリジ
 ノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,
 N, N', N'-テトラメチルウレア、ヘキサメチルホ

5

スホトリアミドおよびN-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、通常、原料に対して1~10重量倍で十分である。

【0013】反応の実施に際しては、トルエン等の共沸脱水剤を少量加え、加熱還流下で共沸脱水しながら反応を行うこともできる。反応温度は、通常、20~240℃、好ましくは60~160℃の範囲であり、反応時間は1~10時間の範囲である。反応の終点は、薄層クロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーなどにより決定できる。反応終了後、反応液を濃縮するかまたはそのまま水に排出して析出した生成物を濾過することにより粗2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレンとして得ることができる。

【0014】次に、得られた2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレンを還元してBAPNを得る方法(第二段の反応)について説明する。この反応では通常ニトロ基をアミノ基に還元する方法(例えば、新実験化学講座、15巻、酸化と還元〔II〕、丸善(1977))を適用できるが、工業的には接触還元またはヒドラジン還元が好ましい。接触還元の場合、使用される還元触媒としては、一般に接触還元用いられている金属触媒、例えばニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、コバルト、銅などを使用することができる。工業的にはパラジウム触媒を使用するのが好ましい。これらの触媒は、金属の状態でも使用することができるが、通常は、カーボン、硫酸バリウム、シリカゲル、アルミナ、セライトなどの担体表面に担持させて用いたり、また、ニッケル、コバルト、銅などはラネー触媒としても用いられる。触媒の使用量は特に制限はないが、原料に対して0.01~10重量%の範囲であり、通常、金属の状態で使用する場合は2~8重量%、担体に担持させた場合では0.1~5重量%の範囲である。

【0015】反応溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定されるものでなく、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等のエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、およびN, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤が使用できる。なお水と混和しない反応溶媒を使用した際に、反応の進行が遅い場合は四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩のような一般に使用されている相間移動触媒を加えることによって速めることができる。

【0016】溶媒の使用量は、原料を懸濁させるかあるいは完全に溶解させるに足る量で十分であり特に限定されないが、通常、原料に対して0.5~10重量倍で十分である。反応温度は、特に限定はない。一般的には2

6

0~200℃の範囲。特に20~100℃が好ましい。また反応圧力は、通常、常圧~50atm程度である。反応は通常、原料を溶媒に溶解もしくは懸濁させた状態で触媒を加え、ついで攪拌下に所定の温度で水素を導入して還元反応を行う。反応の終点は水素吸収量によっても、あるいは薄層クロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーなどによっても決定できる。

【0017】一方、ヒドラジン還元の場合には、ヒドラジンを通常、理論量に対して小過剰で良く、好ましくは1.2~2倍量用いて還元反応を実施する。触媒としては、一般に接触還元用いられている前記の金属触媒または塩化鉄触媒を使用する。具体的には、パラジウム/活性炭、白金/活性炭または塩化第二鉄を活性炭に吸着させた触媒が使用される。触媒の使用量は特に制限はなく、通常、原料のニトロ化合物に対して、金属として0.01~30重量%の範囲である。

【0018】反応溶媒としては、接触還元の場合と同様の溶媒を用いることができる。反応温度は特に限定はなく、一般的には20~150℃の範囲、特に40~120℃が好ましい。反応は、通常、原料を溶媒に溶解または懸濁させた状態で触媒を加え、ついで攪拌下に所定の温度でヒドラジンを滴下して還元反応を行う。反応終点は薄層クロマトグラフィーなどにより決定できる。反応終了後、反応液を熱時濾過して触媒を除去した後、必要に応じて溶媒を留去し、冷却するか水等で希釈すると目的とするジアミンが好収率で得られる。以下、本発明の方法を実施例により更に具体的に説明する。

【0019】

【実施例】

実施例1

〔第一段の反応〕攪拌器、温度計および水分離器付還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、2, 7-ジヒドロキシナフタレン160.1g(1.0モル)、p-ニトロクロロベンゼン346.7g(2.2モル)、炭酸カリウム165.6g(1.2モル)、N, N-ジメチルホルムアミド500mlおよびトルエン75mlを装入し、昇温して内温を140~145℃に保ち、4時間攪拌を続けた。この間、反応で生成する水を還流冷却器に備え付けてある水分離器によって捕集した。反応終了後、内温を120℃まで徐冷した後に熱時濾過して無機塩を除去し、180mlのN, N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。濾液に125mlの水を滴下した後に25℃まで徐冷したところ、結晶が析出した。これを濾過し、洗浄、乾燥して粗2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン386.7g(収率96.1%)を得た。これを2リットルの2-メトキシエタノールで再結晶して、精2, 7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン352.6g(収率87.6%)を得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度は99.9%(Area%)であった。融点 169.8~

170.6℃

〔第二段の反応〕次に、攪拌器、温度計および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、上記の2,7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン120.7g(0.3モル)と2-メトキシエタノール600gを装入して攪拌しつつ内温を100℃まで昇温した。次いで活性炭6.0gおよび塩化第二鉄0.27gを添加し、内温を90~110℃に保ちつつ、93.8g(1.5モル)の80%ヒドラジン水溶液を2時間で滴下した。*

元素分析結果

| | C |
|--------|------|
| 計算値(%) | 77.2 |
| 測定値(%) | 77.0 |

【0020】実施例2

〔第一段の反応〕攪拌器、温度計および水分離器付還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、2,7-ジヒドロキシナフタレン80.1g(0.5モル)、p-ニトロプロモベンゼン222.3g(1.1モル)、炭酸カリウム82.8g(0.6g)、N,N-ジメチルホルムアミド250mlおよびトルエン38mlを装入し、内温を140~145℃まで昇温した。同温度を保ちつつ5時間攪拌を続けて反応を終了した。この間、反応で生成する水を還流冷却器に備え付けてある水分離器によって捕集した。反応終了後、内温を130℃まで冷却した後に熱時濾過して無機塩を除去し、90mlのN,N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。濾液に62.5mlの水を滴下した後に25℃まで冷却したところ、結晶が析出した。これを濾過し、洗浄、乾燥して2,7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン183.5g(収率91.2%)を得た。950mlの2-メトキシエタノールで再結晶して、精2,7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン171.8g(収率85.2%)を得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度は99.4%であった。

〔第二段の反応〕次に、攪拌器、還流冷却器および温度計を備えたガラス製密閉容器に、上記の2,7-ビス(4-ニトロフェノキシ)ナフタレン80.5g(0.2モル)、5%パラジウム/活性炭触媒(エム・イー・ケムキャット社)1.6gおよび2-メトキシエタノール480gを装入し、35~40℃の温度において、攪拌しながら水素を導入すると約9時間で27.1リットル(1.21モル)の水素を吸収した。反応終了後、同温度で反応溶液を濾過して触媒を除去した。次にこの溶液温度を70℃まで昇温し、250gの水を加えて25℃

元素分析結果

| | C |
|--------|------|
| 計算値(%) | 74.1 |
| 測定値(%) | 74.0 |

このポリイミド粉はメチレンクロリド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素に不溶であった。

【0023】更に、このポリイミドの溶融粘度は高化式★50

*滴下終了後さらに1時間攪拌を続けて反応を終了した。次に、同温度で反応溶液を熱時濾過し、得られた溶液に327gの水を加えて25℃まで徐冷すると、結晶が析出した。これを濾過、洗浄後乾燥して91.9g(収率89.5%)の2,7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンを得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度は99.0%(Area%)であった。

融点 170.9~172.4℃

※℃まで徐冷すると、結晶が析出した。これを濾過、洗浄後乾燥して59.1g(収率86.3%)の2,7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレンを得た。高速液体クロマトグラフィーによる純度は99.0%であった。

【0021】応用例1

攪拌器、還流冷却器、水分離器および窒素導入管を備えた容器に、2,7-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン34.2g(0.1モル)、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物29.45g(0.095モル)、無水フタル酸1.78g(0.012モル)γ-ピコリン1.4g、m-クレゾール255gを装入し、窒素雰囲気下において攪拌しながら145℃まで加熱昇温した。この間約3.5ccの水の留出が確認された。更に140~150℃で4時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、約1.5リットルのメチルエチルケトンに排出した後、濾別した。このポリイミド粉をメチルエチルケトンに排出した後、180℃で24時間減圧乾燥して60.6g(収率98.5%)のポリイミド粉を得た。かくして得られたポリイミド粉の対数粘度は0.51dl/gであった。尚、対数粘度はポリイミド粉0.50gをp-クロルフェノール/フェノール(重量比9/1)混合溶媒100mlに加熱溶解した後、35℃において測定した値である。このポリイミドのガラス転移温度(Tg)は235℃であった。また空気中での5%重量減少温度は555℃であった。このポリイミド粉の赤外吸収スペクトル図ではイミドの特性吸収帯である1780cm⁻¹と1720cm⁻¹付近の吸収が顕著に認められた。

【0022】また得られたポリイミド粉の元素分析値は以下の通りであった。

| | H | N |
|--------|-----|-----|
| 計算値(%) | 3.3 | 4.6 |
| 測定値(%) | 3.4 | 4.6 |

★フローテスターを使用し、100Kgの荷重および直径0.1cm、長さ1cmのオリフィスを用いて測定した。400℃における9000ボイズあり、得られたス

(6)

特開平5-78289

9

10

トランドは赤褐色透明の可とう性に富んだものであった。

【0024】

【発明の効果】本発明による2,7-ビス(4-アミノ

フェノキシ)ナフタレンは新規な物質であり、これを原料として可撓性や成形性に優れた高耐熱性のポリイミド樹脂をを提供することができる。